

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002859

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-052966  
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 2 7 日  
Date of Application:

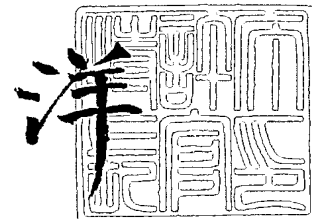
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 5 2 9 6 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 5 2 9 6 6 ]

出   願   人            日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 KP3558  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03G 9/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸ノ内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内  
    【氏名】 木所 広人  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000229117  
    【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100104684  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 関根 武  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100107939  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大島 由美子  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100100413  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡部 温  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 158194  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0311359

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、

該着色樹脂粒子の体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $4 \sim 9 \mu m$  であり、平均円形度が  $0.930 \sim 0.995$  であり、

温度  $130^\circ C$ 、せん断速度  $10/s$  におけるせん断粘度 ( $\eta_1$ ) が  $3500 \sim 8000 Pa \cdot s$  であり、

温度  $130^\circ C$ 、せん断速度  $500/s$  におけるせん断粘度 ( $\eta_2$ ) が  $300 \sim 1300 Pa \cdot s$  であり、

揮発温度が  $130^\circ C$  以下の成分の含有量  $A$  が  $100 ppm$  以下であり、揮発温度が  $130^\circ C$  より高く  $180^\circ C$  以下の成分の含有量  $B$  が  $100 ppm$  以下であり、 $A+B$  が  $150 ppm$  以下であり、かつ  $A/B$  が  $1.0$  以下である、静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 2】

$\eta_1$  と  $\eta_2$  との比 ( $\eta_1/\eta_2$ ) が  $3 \sim 10$  である、静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 3】

テトラヒドロフラン不溶分量が  $50 \sim 95$  重量%である、請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 4】

帯電制御剤が帯電制御樹脂である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 5】

離型剤が、 $5 mg/KOH$  以下の水酸基価を有する多官能エステル化合物である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【書類名】明細書

【発明の名称】静電荷像現像用トナー

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、更に詳細には、耐オフセット性に優れ、良好な環境耐久性及び安定した画像濃度を得ることのできる静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、電子写真方式を採用した画像形成方法としては多数の方法が知られているが、一般には、光導電性物質を利用して種々の手段により感光体の表面を帯電部材で帯電し、帯電した感光体の表面に光照射装置で静電潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーで現像して可視像とし、紙又はＯＨＰシート等の転写材に、可視像となったトナーを転写した後、転写されたトナーを熱や圧力などにより転写材上に定着して印刷物を得る方法をいう。

【0003】

従来より、トナーの基本性能として、画像再現性（現像時に細線や細かいドットを正確に再現すること）、低温定着性や、耐オフセット性（定着用熱圧ローラにトナーが付着し、これにより印刷用紙を汚さないこと）等が優れていることが要求されている。

また、近年、高温高湿の地域での使用が増加する傾向にあり、上記要求に加え、保存性や環境耐久性に優れ、安定した画像濃度を有する静電荷像現像用トナーが要求されるようになってきている。

【0004】

画像形成装置においては、従来より、着色剤、離型剤、帯電制御剤等を含有する熱可塑性樹脂を熔融混合して均一に分散した後、微粉碎装置により微粉碎し、得られた微粉碎物を分級機によって分級して製造される粉碎トナーが主として用いられてきた。

しかし、粉碎法によって製造されたトナーは、樹脂中に分散した離型剤や帯電制御剤等がトナー表面に露出してくるため、高温の加圧ロール表面に熔融したトナーが付着（ホットオフセット）しやすくなり、保存性や環境耐久性が低下するという問題がある。得られたトナーは、その形状が不定形であり、帯電量が不均一となり、画像再現性が低下するという問題がある。

【0005】

このような問題を解決するため、懸濁重合法をはじめとして、各種重合法によるトナー製造方法が提案されている。例えば、懸濁重合法では、重合性単量体、着色剤及び重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、帯電制御剤、その他添加剤を均一に溶解又は分散せしめて単量体組成物とした後、重合反応を行わせ所望の粒径を有するトナー粒子を得ている。重合法では、粒度分布が比較的狭い粒子を得ることができ、粒子内部に離型剤、着色剤や帯電制御剤を内包できるために、均一な帯電量を有するトナーが得られる他、低温で融解する離型剤を内包できるため耐オフセット性も向上する。

【0006】

このような重合法トナーの例として、特許文献１には、トナー粒子の断面を透過型電子顕微鏡で観察した時に、ワックス成分が結着樹脂中において粒状に分散しており、且つ樹脂成分が、該ワックス成分中において粒状に分散しており、トナー粒子中に含有されている残留モノマーの含有量を特定範囲としたトナーが開示されている。該特許文献に開示されたトナーは、低温定着性、保存安定性及び耐久性に優れるものであることが開示されている。

しかし、該特許文献に開示されたトナーは、画像濃度の安定性や環境耐久性については問題があった。また、低温定着性についても更に向上させることが望まれている。

【0007】

本出願人は、特許文献２に、離型剤として、示差走査熱量計で測定される吸熱ピーク温度、及び体積平均粒径が特定の範囲である天然ガス系フィッシュートロプシュワックスを

含有するトナーを開示している。該特許文献に開示されたトナーは、低い定着温度を持つにもかかわらず、オフセット温度が高く、更に流動性及び保存性に優れたトナーである。しかしながら、該特許文献に開示されたトナーは、画像濃度の安定性や環境耐久性については問題があった。また、低温定着性については更に向上させることが望まれている。

【0008】

また、本出願人は、特許文献3に、帯電制御樹脂、着色剤及び無機微粒子からなる帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させるトナーの製造方法を開示している。該特許文献に開示された製造方法により得られたトナーは鮮明な色調と、安定した帯電性と、優れた転写性を有するものである。しかしながら、該特許文献に開示されたトナーは、環境耐久性を向上させることが望まれている。

【0009】

【特許文献1】特開平11-249334号公報

【特許文献2】特開2002-229251号公報

【特許文献3】特開2003-131428号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の目的は、良好なオフセット性を有し、環境耐久性に優れると共に安定した画像濃度を有する静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、着色樹脂粒子の体積平均粒径及び平均円形度を特定の範囲とし、特定の温度、及び特定のせん断速度におけるせん断粘度を特定の範囲とし、特定の揮発温度を有する成分の含有量を特定の範囲としたトナーによって上記目的を達成し得るという知見を得た。

【0012】

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、該着色樹脂粒子の体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $4 \sim 9 \mu m$  であり、平均円形度が  $0.930 \sim 0.995$  であり、温度  $130^\circ C$ 、せん断速度  $10/s$  におけるせん断粘度 ( $\eta_1$ ) が  $3500 \sim 8000 Pa \cdot s$  であり、温度  $130^\circ C$ 、せん断速度  $500/s$  におけるせん断粘度 ( $\eta_2$ ) が  $300 \sim 1300 Pa \cdot s$  であり、揮発温度が  $130^\circ C$  以下の成分の含有量  $A$  が  $100 ppm$  以下であり、揮発温度が  $130^\circ C$  より高く  $180^\circ C$  以下の成分の含有量  $B$  が  $100 ppm$  以下であり、 $A+B$  が  $150 ppm$  以下であり、かつ  $A/B$  が  $1.0$  以下である、静電荷像現像用トナーを提供するものである。

上記トナーは、良好なオフセット性を有し、環境耐久性に優れると共に安定した画像濃度を有するものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明により、良好なオフセット性を有し、環境耐久性に優れると共に安定した画像濃度を有する静電荷像現像用トナーが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の静電荷像現像用トナーについて説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する。

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

**【0015】**

着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる着色剤および染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックを静電荷像現像用トナー中に均一に分散でき、かぶりが少なくなるので好ましい。

**【0016】**

フルカラートナーを得る場合は、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。

着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1～10重量部である。

**【0017】**

帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができるが、帯電制御樹脂を含有させることが好ましい。その理由として、帯電制御樹脂は結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるからである。帯電制御樹脂は、正帯電制御樹脂として特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報などの記載に準じて製造される4級アンモニウム（塩）基含有共重合体、負帯電制御樹脂として特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などの記載に準じて製造されるスルホン酸（塩）基含有共重合体等を用いることができる。

これらの共重合体に含有される4級アンモニウム（塩）基またはスルホン酸（塩）基等の官能基を有する単量体単位の割合は、帯電制御樹脂の重量に対し、好ましくは1～12重量%であり、更に好ましくは2～8重量%である。含有量がこの範囲にあると、静電荷像現像用トナーの帯電量を制御し易く、かぶりの発生を少なくすることができる。

**【0018】**

帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が2000～50000のものが好ましく、4000～40000のものが更に好ましく、6000～35000のものが最も好ましい。帯電制御樹脂の重量平均分子量が上記範囲にあると、オフセットの発生や、定着性の低下を抑制することができる。

帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40～80℃であり、更に好ましくは45～75℃であり、最も好ましくは45～70℃である。ガラス転移温度がこの範囲にあると、トナーの保存性と定着性とをバランス良く向上させることができる。

上述した帯電制御剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.1～10重量部であり、好ましくは1～6重量部である。

**【0019】**

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラ

タムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシャートロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ペンタエリスリトールテトラミリステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。

上記離型剤の中でも、多官能エステル化合物が好ましい。これらの中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30～150℃、更に好ましくは40～100℃、最も好ましくは50～80℃の範囲にある多官能エステル化合物が、定着時の定着－剥離性バランスに優れるトナーが得られるので好ましい。特に、分子量が1000以上であり、25℃でスチレン100重量部に対し5重量部以上溶解し、1mg KOH/g以下の酸価、5mg KOH/g以下の水酸基価を有するものが、定着温度低下及びホットオフセット抑制効果が高いので好ましい。このような多官能エステル化合物としては、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ペンタエリスリトールテトラミリステート等が特に好ましい。なお、吸熱ピーク温度とは、ASTM D3418-82によって測定される値を意味する。

離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、3～20重量部であり、好ましくは5～15重量部である。

#### 【0020】

着色樹脂粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（または、「カプセル型」ともいう。）の粒子とすることが好ましい。コアシェル型粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

通常、このコアシェル型粒子のコア層は前記結着樹脂及び着色剤で構成され、必要に応じて帯電制御剤、離型剤が含有され、シェル層は結着樹脂のみで構成される。

#### 【0021】

コアシェル型粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20～99.9/0.1で使用される。

シェル層の割合を上記割合にすることにより、トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

#### 【0022】

コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001～0.1μm、好ましくは0.003～0.08μm、より好ましくは0.005～0.05μmであると考えられる。シェル層の平均厚みがこの範囲にあると、定着性及び保存性が向上するので好ましい。なお、コアシェル型の着色樹脂粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われていればよい。

コアシェル型粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径およびトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

#### 【0023】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、体積平均粒径 $D_v$ が4～9μmであり、好ましくは4～7μmである。 $D_v$ が4μm未満であると静電荷像現像用トナーの流動性が小さくなり、かぶりが発生したり、ドット再現性が低下したりする。9μmを超えると細線再現性が低下する。

#### 【0024】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、その体積平均粒径（ $D_v$ ）と個数平均粒径（ $D_p$ ）との比（ $D_v/D_p$ ）が、好ましくは1.0～1.3であり、更に好ましくは1.0～1.2である。 $D_v/D_p$ がこの範囲にあると、かぶりの発生を抑制することができる。



## 【0025】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、フロー式粒子像分析装置で測定される、その平均円形度が好ましくは0.930～0.995であり、更に好ましくは0.95～0.995である。平均円形度がこの範囲にあると、L/L環境下（温度：10℃、湿度：20％）、N/N環境下（温度：23℃、湿度：50％）、H/H環境下（温度：35℃、湿度：80％）のいずれにおいても細線再現性が低下することを防止できる。

転相乳化法、溶解懸濁法、重合法（懸濁重合法や乳化重合法）等を用いて静電荷像現像用トナーを製造することにより、この平均円形度を比較的容易に上記範囲とすることができる。

## 【0026】

本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長と、粒子の投影像の周囲長との比として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、着色樹脂粒子の凹凸の度合いを示す指標である。この平均円形度は、着色樹脂粒子が完全な球形の場合に1を示し、着色樹脂粒子の表面形状が凹凸になるほど小さな値となる。平均円形度（Ca）は、次式により求められた値である。

## 【0027】

【数1】

$$\text{平均円形度} = \left( \sum_{i=1}^n (C_i \times f_i) \right) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

## 【0028】

上記式において、nは円形度C<sub>i</sub>を求めた粒子の個数である。

上記式においてC<sub>i</sub>は0.6～400μmの円相当径の粒子群の各粒子について測定された円周長を元に次式により算出された各粒子の円形度である。

円形度（C<sub>i</sub>）＝粒子の投影面積に等しい円の周囲長／粒子投影像の周囲長

上記式において、f<sub>i</sub>は円形度C<sub>i</sub>の粒子の頻度である。

着色樹脂粒子の個数平均粒径、体積平均粒径、円形度及び平均円形度は、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」又は「FPIA-2000」等を用いて測定することができる。

## 【0029】

本発明の静電荷像現像用トナーは、温度130℃、せん断速度10/sにおけるせん断粘度（η<sub>1</sub>）が3500～8000Pa・sであり、好ましくは4000～7000Pa・sである。η<sub>1</sub>が800Pa・s未満であると、ホットオフセットが発生しやすく、保存性が悪くなり、一方、4000Pa・sを超えると、定着性が低下する。

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、温度130℃、せん断速度500/sにおけるせん断粘度（η<sub>2</sub>）が300～1300Pa・sであり、好ましくは400～1000Pa・sである。η<sub>2</sub>が300Pa・s未満であると、ホットオフセットが発生しやすく、保存性が低下し、1300Pa・sを超えると、定着性が低下する。

本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、η<sub>1</sub>とη<sub>2</sub>との比（η<sub>1</sub>/η<sub>2</sub>）が好ましくは3～10であり、更に好ましくは5～10である。

η<sub>1</sub>/η<sub>2</sub>がこの範囲であると、定着性の低下を抑制し、ホットオフセットの発生を抑制するので好ましい。

## 【0030】

なお、せん断粘度はキャピラリーレオメータを用いて測定することができる。キャピラリーレオメータの中でも、ツインキャピラリーレオメータを用いると、より簡便にせん断粘度を測定することができるので好ましい。通常のキャピラリーレオメータでは、キャピラリーダイスの長いものを使用している。しかしながら、この場合には測定時の圧力損失があるためにその補正を行わなければならない、物質の正しいレオロジー情報を得るためには、短いキャピラリーダイスを用いて、同じ条件で測定する必要がある。ツインキャピラリーレオメータは、この測定を一度で行うことができる。このようなツインキャピラリーレオメータとしては、ローザンド社の「RH7」等を挙げるができる。

#### 【0031】

本発明の静電荷像現像用トナーは、揮発温度が130℃以下の成分の含有量Aは100ppm以下であり、80ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることが更に好ましい。また、本発明の静電荷像現像用トナーは、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量Bは100ppm以下であり、80ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることが更に好ましい。

揮発温度が130℃以下の成分の含有量が100ppmを超えると、画像濃度が低下し、環境耐久性が低下し、かぶりが発生する。揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量が100ppmを超えると、ホットオフセットが発生する。

また、 $A+B$ は150ppm以下であり、好ましくは100ppm以下である。また、 $A/B$ は1.0以下であり、好ましくは0.8以下である。

$A+B$ が150ppmを超えると、画像濃度が低下し、環境耐久性が低下し、かぶりが発生する。また、 $A/B$ が上記範囲外であると、画像濃度が低下し、環境耐久性が低下し、かぶりが発生する。

#### 【0032】

本発明で規定する揮発温度が130℃以下の成分、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分とは、静電荷像現像用トナーを130℃で30分間加熱し、ついで180℃で30分間加熱した時に、それぞれ発生する水以外の揮発成分を意味し、この条件を満たす物質は全て該当する。このような物質としては、例えば樹脂未反応残存物、モノマー成分、残留反応溶剤、着色剤中の不純物、帯電制御樹脂中の不純物、外添剤不純物、重合開始剤等の分解生成物等が挙げられる。

#### 【0033】

従来、トナー中の揮発成分について残留モノマーが規定されているが、残留モノマー以外にも難揮発成分や高温にて分解して揮発するもの等が含有される場合がある。難揮発成分等が残留していると定着性のほか、印字特性に悪影響を与える。一般にはモノマー成分の揮発温度は130℃以下であるが、トナーの定着時のロール温度は、通常、180～200℃であり、モノマー成分の他に、これより高い温度で揮発する重合開始剤残渣や分子量調整剤残渣等が少ないことが必要となる。

#### 【0034】

本発明における揮発成分の定量は、例えば、静電荷像現像用トナーを130℃で30分間、次いで180℃の温度で30分間加熱した時に発生する揮発成分の定量を、ページ&トラップ(P&T)／ガスクロマトグラフィーにより定量する。一般には、ヘッドスペース／ガスクロマトグラフィーにより揮発成分量を測定することができるが、P&T法の方が、定量の精度が高いという点で好ましい。しかし、この方法に限定されるものではなく、揮発成分を定量することのできる方法であれば、他の方法であってもよい。また、揮発成分の定性分析は、質量分析／ガスクロマトグラフィー(MS/GC)等により実施することができる。

#### 【0035】

本発明の静電荷像現像用トナーは、テトラヒドロフラン不溶分量が50～95重量%であることが好ましく、50～90重量%であることが更に好ましい。テトラヒドロフラン不溶分量がこの範囲にあると、ホットオフセットの発生を抑制でき、保存性を向上できるので好ましい。

なお、テトラヒドロフラン不溶分量は後述の方法によって測定することができる。

#### 【0036】

本発明の静電荷像現像用トナーは、そのまま電子写真の現像に用いることもできるが、通常は、静電荷像現像用トナーの帯電性、流動性、保存安定性等を調整するために、着色樹脂粒子表面に、該着色樹脂粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を付着又は埋設させてから用いることが好ましい。

#### 【0037】

外添剤としては、通常、流動性や帯電性を向上させる目的で使用されている無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。外添剤として添加するこれらの粒子は、着色樹脂粒子よりも平均粒径が小さい。例えば、無機粒子としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫などが挙げられ、有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体で、シェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、シリカ粒子や酸化チタン粒子が好適であり、この表面を疎水化処理した粒子が好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。外添剤の量は、特に限定されないが、着色樹脂粒子 100 重量部に対して、通常、0.1～6 重量部である。

#### 【0038】

本発明の静電荷像現像用トナーは、前述した範囲の特性を有するものを与えることができる方法であれば、その製造方法に特に制限はないが、重合法、特に懸濁重合法によって製造することが好ましい。

次に重合法により静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子を製造する方法について説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色樹脂粒子は、例えば、結着樹脂の原料である重合性単量体に、架橋性単量体（比較的分子量の大きいもの）、着色剤、帯電制御剤、離型剤、連鎖移動剤及びその他の添加剤を溶解あるいは分散させ、分散安定化剤を含有する水系分散媒中で重合開始剤を添加して重合反応を行い、濾過、洗浄、脱水及び乾燥して製造することができる。重合反応の際に、重合性単量体の種類及びその使用量比、架橋性単量体の種類及び量、連鎖移動剤の量、離型剤の種類及び量、開始剤の種類及び量を制御する等して、せん断粘度  $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、揮発成分の量 A、B 等の特性を規定の範囲にすることができる。

また、結着樹脂の原料である重合性単量体を、乳化剤を含有する水系媒体中で乳化重合し、その後、架橋性単量体（比較的分子量の大きいもの）、着色剤、帯電制御剤、離型剤、連鎖移動剤及びその他の添加剤等を乳化させ、乳化した樹脂を熱により凝集させ、次いで、濾過、洗浄、脱水及び乾燥して製造することができる。重合反応の際に、重合性単量体及び架橋性単量体の種類及び量、連鎖移動剤の量、離型剤の種類及び量、開始剤の種類及び量を制御する等して、せん断粘度  $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、揮発成分の量 A、B 等の特性を規定の範囲にすることができる。

#### 【0039】

重合性単量体としては、例えば、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸 2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボニル等の（メタ）アクリル系単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と（メタ）アクリル系単量体との併用などが好適に用いられる。

**【0040】**

モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体の量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。

**【0041】**

また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1000～3000のオリゴマーまたはポリマーである。

マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

マクロモノマーの量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部、さらに好ましくは0.05～1重量部である。

**【0042】**

重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノバレリク酸)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過氧化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。

**【0043】**

重合性単量体の重合に用いられる重合開始剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部であり、更に好ましくは0.3～15重量部であり、最も好ましくは0.5～10重量部である。重合開始剤は、重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、液滴形成後の水性分散媒中に添加してもよい。

**【0044】**

また、重合に際しては、水性分散媒中に分散安定化剤を含有させる。該分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の無機水酸化物等の無機化合物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

**【0045】**

上記分散安定化剤の中でも、懸濁重合法においては、無機化合物、特に難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、着色樹脂粒子の粒径分布を狭くすることができ、分散安定化剤の洗浄後の残存量が少なく、かつ画像を鮮明に再現することができるので好ましい。

本発明において、難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤を調製するには、例えば、水溶性多価金属化合物の水溶液(A)と、コロイド形成アニオン含有水

溶液 (B) とを混合し、液温 ( $t$ ) を好ましくは  $25 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは  $25 \sim 40^{\circ}\text{C}$  の難水溶性の無機水酸化物のコロイド水溶液とする工程で、コロイドの形成を不活性気体雰囲気下で行うことが好ましい。また、(A) 及び (B) の温度が  $t \pm 10^{\circ}\text{C}$  であることが好ましい。また、難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤を形成してから 4 時間以上経過した後に、重合性単量体の液敵を混合させることが好ましい。

また、上記難水溶性の無機水酸化物のコロイド水溶液と、重合性単量体組成物との混合は、攪拌装置を用いて分散させ、重合性単量体組成物が分散した、分散安定化剤の水溶液とすることが好ましい。

また、上記の液敵の形成は、不活性気体雰囲気中で行い、液敵の形成前後の液温の上昇幅は好ましくは  $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$  である。

#### 【0046】

上記分散安定化剤の量は、重合性単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 20 重量部である。分散安定化剤の量がこの範囲にあると、十分な重合安定性を得られ、重合凝集物の生成が抑制されるので好ましい。

#### 【0047】

また、重合に際しては、分子量調整剤を使用することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えば  $t$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。上記の中でも、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオールが好ましい。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の量は、重合性単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 10 重量部であり、更に好ましくは 0.1 ~ 5 重量部である。

#### 【0048】

上述した、好ましいコアシェル型着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ* 重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた着色樹脂粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型着色樹脂粒子が得られる。この製造方法の中でも、*in situ* 重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

#### 【0049】

*in situ* 重合法によるコアシェル構造を有する着色樹脂粒子の製造方法を以下に説明する。

コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル構造を有する着色樹脂粒子を得ることができる。

シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

#### 【0050】

シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が  $80^{\circ}\text{C}$  を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0051】

シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加することがコアシェル構造を有する着色樹脂粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が移動し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくな

ると考えられる。

#### 【0052】

水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2，2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2，2'-アゾビス-（2-メチル-N-（1，1-ビス（ヒドロキシメチル）2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部である。

#### 【0053】

重合の際の温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60～95℃である。また、反応時間は好ましくは1～20時間であり、更に好ましくは2～10時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過、洗浄、脱水および乾燥の操作を、必要に応じて数回繰り返すことが好ましい。

#### 【0054】

重合によって得られる着色樹脂粒子の水分散液は、分散安定化剤として無機水酸化物等の無機化合物を使用した場合は、酸又はアルカリを添加して、分散安定化剤を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合には、酸を添加して、水分散液のpHを6.5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸などの有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

水系分散媒中から着色樹脂粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。

#### 【0055】

本発明の静電荷像現像用トナーは、着色樹脂粒子及び外添剤、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

#### 【実施例】

#### 【0056】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および％は、特に断りのない限り重量部又は重量％を表す。

#### 【0057】

##### 1. 着色樹脂粒子特性

##### (1) 平均粒径、粒径分布及び平均円形度

20mgの静電荷像現像用トナーに、分散媒として0.1%ドデシルスルホン酸ナトリウム（アニオン系界面活性剤）水溶液を100 $\mu$ l加えてなじませた後、イオン交換水10mlを加えて攪拌し、超音波分散機で60W、30分間分散処理を行った。測定時のトナー濃度を3000～10000個/ $\mu$ lとなるように調整し、1 $\mu$ m以上の円相当径のトナー粒子1000～10000個についてシスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」を用いて測定した。測定値から、体積平均粒径、粒径分布、すなわち体積平均粒径と個数平均粒径（ $D_p$ ）との比（ $D_v/D_p$ ）、及び平均円形度を求めた。

#### 【0058】

##### (2) セン断粘度

秤量した静電荷像現像用トナー約30gをバレル中に入れ、温度を上昇させ、サンプル中の空気を脱気させながら静電荷像現像用トナーを溶融して、130℃で10分間保持したものを、キャピラリーレオメータ（ローザンド社製、機種名「RH7」）を用いて、下記の条件で測定した。測定したデータを、解析ソフト（アイ・ティー・エス・ジャパン社製、Dr.Rheology Ver.7）を用いて、キャピラリーダイによって生じる圧力損失を補正し

、せん断粘度のグラフを得た。このグラフのせん断速度  $10/s$  及び  $500/s$  におけるせん断粘度  $\eta_1$  及び  $\eta_2$  を求めた。

測定条件 バレル径:  $15\text{ mm}$

バレル長:  $280\text{ mm}$

キャピラリーダイ材質: タングステンカーバイド

キャピラリーダイ: 直径  $1\text{ mm}$ 、長さ  $16\text{ mm}$ 、流入角  $180^\circ$   
及び直径  $1\text{ mm}$ 、長さ  $0\text{ mm}$ 、流入角  $180^\circ$

測定モード: ツインキャピロモード

#### 【0059】

##### (3) テトラヒドロフラン不溶分量

静電荷像現像用トナー約  $1\text{ g}$  を秤量し、円筒ろ紙（東洋ろ紙製: No. 86R、サイズ  $29 \times 100\text{ mm}$ ）の入ったソックスレー抽出器に入れ、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）約  $100\text{ ml}$  を用いて6時間還流を行った。還流は、5～15分に1回溶媒が落下するペースで行った。還流終了後に、円筒ろ紙をドラフト中で一晚風乾燥し、それを  $50^\circ\text{C}$  の温度で1時間乾燥した後、秤量し、以下の計算式からTHF不溶分量を算出した。

$$\text{THF不溶分量 (重量\%)} = (S/T) \times 100$$

上記式において、Tは静電荷像現像用トナーの量（g）であり、Sは還流後にろ紙に残留した不溶解成分量（g）である。

#### 【0060】

##### (4) 揮発成分含有量

以下に示すようなパージ&トラップ/ガスクロマトグラフィー（P&T/GC）法により、揮発温度が  $130^\circ\text{C}$  以下の成分の含有量A、及び揮発温度が  $130^\circ\text{C}$  より高く  $180^\circ\text{C}$  以下の成分の含有量Bを求めた。

パージ容器に静電荷像現像用トナー  $0.1\text{ g}$  を入れ、キャリアガスとしてヘリウムガスを  $50\text{ ml/分}$  で流しながら、パージ容器を室温から  $10^\circ\text{C/分}$  の速度で加熱を開始し、 $130^\circ\text{C}$  の温度で30分間保持して、発生した揮発成分を  $-130^\circ\text{C}$  でトラップ管に捕集した。捕集後はパージ容器の温度は室温に戻しておいた。次いで、揮発成分を捕集したトラップ管を  $-130^\circ\text{C}$  から  $280^\circ\text{C}$  まで  $50^\circ\text{C/分}$  の速度で加熱して、ガスクロマトグラフィーを用いて下記条件で揮発成分の定量を行い、揮発温度が  $130^\circ\text{C}$  以下の成分の含有量Aを求めた。同様に、パージ容器を  $180^\circ\text{C}$  で30分間保持して、捕集した揮発成分の定量を行い、揮発温度が  $130^\circ\text{C}$  よりも高く  $180^\circ\text{C}$  以下の成分の含有量Bを求めた。

測定装置はアジレント社ガスクロマトグラフ6890（FID法）、島津C-R7Aクロマトパック、パージ&トラップサンプラーはアジレント社TDS、カラムはJ&W社DB-5（L=30m、I.D=0.32mm Film=0.25 $\mu\text{m}$ ）を用い以下の条件で測定した。

カラム温度:  $50^\circ\text{C}$ （保持2分）～ $270^\circ\text{C}$ （ $10^\circ\text{C/分}$ 昇温）

試料送入温度:  $280^\circ\text{C}$

検出温度:  $280^\circ\text{C}$

キャリアガス: ヘリウムガス、流量:  $1\text{ ml/分}$

#### 【0061】

## 2. トナー特性

### (5) 定着率

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（24枚機）の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度が  $150^\circ\text{C}$  で安定した後、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、下

記式から算出することができる。

$$\text{定着率 (\%)} = (\text{ID 後} / \text{ID 前}) \times 100$$

なお、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ 810-3-18）を貼り、一定圧力で付着させ、次いで、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作のことを意味する。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。

#### 【0062】

##### （6）ホットオフセット発生温度

上記（5）の定着温度の測定と同様にして、定着ロールの温度を 5℃ ずつ変化させて印字し、定着ロール上にトナーが残留して汚れが発生する最低温度をホットオフセット発生温度とした。このホットオフセット発生温度が高い方が、より高速での印刷に用いることができるのでトナーとして優れている。

#### 【0063】

##### （7）印字濃度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（24 枚機）に印字用紙をセットし、このプリンターの現像装置に静電荷像現像用トナーを入れ、温度 23℃、湿度 50% の（N/N）環境下で一昼夜放置した後、5% 印字濃度で初期から連続印字を行い、10 枚目及び 10000 枚印字時に黒ベタ印字を行い、マクベス式反射型画像濃度測定機を用いて、印字濃度を測定した。

#### 【0064】

##### （8）環境耐久性

（7）で用いたプリンターに印字用紙をセットし、このプリンターの現像装置に静電荷像現像用トナーを入れ、温度 10℃、湿度 20% の（L/L）環境下、温度 23℃、湿度 50% の（N/N）環境下、及び温度 35℃、湿度 80% の（H/H）環境下で一昼夜放置した後、5% 印字濃度で初期から連続印字を行い、500 枚毎に黒ベタ印字及び白ベタ印字を行い、（10）で用いた画像濃度測定機で印字濃度を測定した。

また、白ベタ印字を途中で停止させ、感光体上にある静電荷像現像用トナーを粘着テープ（住友スリーエム社製、スコッチメンディングテープ 810-3-18）に付着させた。その粘着テープを新しい印字用紙に貼り付け、その白色度（B）を白色度計（日本電色社製）で測定した。同時に、粘着テープだけを印字用紙に貼り付け、その白色度（A）を測定した。

環境耐久性の評価は、上記黒ベタ印字を行った際の印字濃度が 1.4 以上で、かつ白ベタ印字を行った際の白色度計による測定値から求めた（A-B）の値が 1% 以下である画質を維持できる連続印字枚数を 10000 枚まで調べた。なお、表中に 10000 枚以上とあるのは、10000 枚で、上記基準を満たしたことを示す。

#### 【0065】

##### 実施例 1

スチレン 81 部、n-ブチルアクリレート 19 部、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25B」）7 部、負帯電制御樹脂（スルホン酸官能基 2% 品、藤倉化成（株）製、商品名「FCA S748」）1 部、ジビニルベンゼン 0.8 部、ポリメタクリル酸エステルマクロマー（東亜合成化学社製、商品名「AA6」）0.25 部、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール 0.8 部、及びジペンタエリスリトールヘキサミリスレート 10 部を室温下にてビーズミルにより分散させ、コア用重合性単量体組成物を得た。

#### 【0066】

上記とは別途に、イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム 10.8 部を溶解した塩化マグネシウム水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム 6.6 部を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しつつ徐々に添加し、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。この分散液の調製は、すべて 23℃ で窒素ガス雰囲気で行った。



一方、メチルメタクリレート 2 部及び水 65 部を混合して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。

#### 【0067】

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上述のようにして得られたコア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。次いで、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (和光純薬工業社製、商品名「V601」) 3 部を添加した後、エバラマイルダー (荏原製作所社製、型番「MDN303V 型」) を用いて、15000 rpm の回転数で 10 分間高剪断攪拌して、コア用重合性単量体混合物の液滴を形成させた。なお、ここまでの操作は窒素雰囲気下で行った。

#### 【0068】

コア用重合性単量体組成物の液滴が分散した水酸化マグネシウムコロイド分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、昇温を開始して、90℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ 100%に達した後、上記シェル用重合性単量体の水分散液、及びイオン交換水 20 部に溶解した、水溶性開始剤 (和光純薬工業 (株) 製、商品名「VA-086」) (2, 2'-アゾビス (2-メチル-N (2-ヒドロキシエチル) -プロピオンアミド) 0.3 部を反応器に添加した。90℃で温度が一定となるように制御して 4 時間重合を継続させた。重合終了後、冷却し、重合体粒子の水分散液を得た。

#### 【0069】

得られた重合体粒子の水分散液を、室温で攪拌しながら、硫酸により系の pH を 5 以下にして酸洗浄 (25℃、10 分間) を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて 40℃で二昼夜乾燥を行い、着色樹脂粒子を得た。得られた着色樹脂粒子は、体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $6.4 \mu\text{m}$ 、粒径分布 ( $D_v/D_p$ ) が 1.21、平均円形度が 0.980 であった。

#### 【0070】

上述のようにして得られた着色樹脂粒子 100 部に、疎水化度が 65%であり、体積平均粒径が 12 nm のシリカ 0.5 部、及び体積平均粒径が 50 nm のシリカ 2 部を添加し、ヘンシェルミキサーで 10 分間、回転数 1400 rpm で混合し、静電荷像現像用トナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を上述のようにして行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0071】

##### 実施例 2

スチレン 89 部、n-ブチルアクリレート 11 部、カーボンブラック (三菱化学社製、商品名「#25B」) 7 部、負帯電制御樹脂 (スルホン酸官能基 2% 品、藤倉化成 (株) 製、商品名「FCA S748」) 1 部、ジビニルベンゼン 0.8 部、ポリメタクリル酸エステルマクロマー (東亜合成化学社製、商品名「AA6」) 0.25 部、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール 0.8 部、及びジペンタエリスリトールヘキサミリスレート 10 部を用いてコア用重合性単量体組成物を得た以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0072】

##### 比較例 1

負帯電制御樹脂 (スルホン酸官能基 7% 品、藤倉化成 (株) 製、商品名「FCA 626N」) 100 部に、トルエン 24 部、メチルエチルケトン 6 部を分散させ、冷却しながらロールにて混練した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、カーボンブラック (三菱化学社製、商品名「#25B」) 100 部及び一次粒径 40 nm の疎水化処理されたシリカ微粒子 (商品名: RX-50、日本アエロジル社製、) 40 部を徐々に添加して、40 分間混練を行い、負帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隙は、初期 1 mm であり、その後徐々に間隙を広げ、最後は 3 mm まで広げ、有機溶剤 (トルエン/メチルエチルケトン = 4/1 混合溶剤) は、負帯電制御樹脂の混練状態に合わせ何回か追加し

た。

#### 【0073】

スチレン90部及びアクリル酸ブチル10部からなるコア用重合性単量体組成物と、上述のようにして得られた負帯電制御樹脂組成物14.4部、*t*-ドデシルメルカプタン3部及びペンタエリスリトールテトラステアレート10部とを攪拌、混合して、均一分散し、コア用単量体組成物を得た。

一方、メチルメタクリレート2部及び水100部を混合して、シェル用単量体の水分散液を得た。

#### 【0074】

上記とは別途に、イオン交換水250部に塩化マグネシウム9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。

#### 【0075】

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記コア用単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤：*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製「パーブチルO」）6部を添加後、エバラミルダーを用いて15000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒したコア用単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達したときに、上記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水65部に溶解した2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド（和光純薬社製、商品名「VA-086」）0.2部を反応器に入れた。8時間重合を継続した後、反応を停止し、重合体粒子の水分散液を得た。以下、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

#### 【0076】

##### 比較例2

吸熱ピーク温度が93℃であり、重量平均分子量が1000であり、数平均分子量が670である天然ガス系フィッシュートロブシュワックス（シェル・MDS社製、商品名「FT-100」）を分別結晶化法により精製を行い、吸熱ピーク温度が82℃であり、数平均分子量が860であるワックスを得た。

離型剤として、上述のようにして得られたワックス10部を、スチレン90部中でメディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、離型剤が均一に分散されたスチレン単量体離型剤分散液を調製した。この離型剤分散液20部（スチレン含有量18部）、スチレン62.5部、*n*-ブチルアクリレート19.5部、一次粒径40nmのカーボンブラック（商品名「#25B」、三菱化学社製）7部、帯電制御剤（商品名「スピロンブラックTRH」、保土ヶ谷化学社製）0.5部、ガラス転移温度が94℃のポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（商品名「AA6」、東亜合成化学工業社製）0.3部、ジビニルベンゼン0.6部、*t*-ドデシルメルカプタン1.2部を、通常の攪拌装置で攪拌、混合した。均一分散し、コア用単量体組成物（混合液）を得た。

#### 【0077】

他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム5.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。

#### 【0078】

一方、メチルメタクリレート2部及び水100部を混合して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。

#### 【0079】

上記シェル用重合性単量体の水分散液及び水溶性重合開始剤2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）0.2部を蒸留水65部に

溶解し、それを反応器に入れた。4時間重合を継続した後、反応を停止し、重合体粒子の水分散液を得た。以下、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

#### 【0080】

##### 比較例3

高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を備えた2リットル用4つ口セパラルフラスコ中にイオン交換水650部及び0.1mol/リットル-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液500部を投入し、回転数を12000rpmに調整し、70℃に加温した。ここに1.0mol/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液70部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)を含む水系連続相を調製した。

#### 【0081】

一方、分散質として、スチレン39部、n-ブチルアクリレート11部、カーボンブラック10部（三菱化学社製、商品名「#25」）及び負電荷性制御剤（アゾ系鉄錯体）2部からなる混合物をアトライター（三井三池化工製）を用い3時間分散したものに、飽和ポリエステル樹脂（ピーク分子量4500、T<sub>g</sub>70℃）4部、長鎖分岐を有する低分子量のポリアルキレンワックス50部（重量平均分子量=16000、数平均分子量=16000、ピーク分子量=4000、最大吸熱ピーク温度=70℃）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）10部を添加して70℃に加熱し、重合性単量体組成物を調製した。

#### 【0082】

次に前記水系媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、窒素雰囲気下液温70℃で高速攪拌機の回転数を12000rpmに維持しつつ15分間攪拌し、造粒した。その後、攪拌機をプロペラ型攪拌翼にかえて50rpmで攪拌しながら70℃で10時間保持して懸濁液を得た。

さらに、上記懸濁液を放冷し、スチレン88部、n-ブチルアクリレート12部、不飽和ポリエステル樹脂（ピーク分子量5200、T<sub>g</sub>59℃）1部、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）5部からなる混合物を滴下した後、再び70℃に昇温して10時間保持した。

#### 【0083】

更に、フラスコ内を真空ポンプにて約50kPaに減圧し、水系媒体の液温を80℃にして蒸留を10時間行なった。その後、懸濁液を冷却し、希塩酸を添加して分散安定剤の除去を行ない、重合体粒子を濾別し、さらに水洗浄を数回繰り返した。該重合体粒子をジャケットを有する円柱型容器の中に仕込み、ジャケット内に50℃の温水を流しつつ、円柱型容器を回転させ、更に反応容器内を約10kPaに減圧して、乾燥を10時間行ない重合体粒子を得た。以下、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

#### 【0084】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2
着色樹脂粒子特性		
体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	6.4	6.5
粒径分布(Dv/Dp)	1.21	1.20
平均円形度	0.980	0.970
トナー特性		
せん断粘度 $\eta 1$ (Pa $\cdot$ s)	4500	6800
せん断粘度 $\eta 2$ (Pa $\cdot$ s)	500	1000
$\eta 1 / \eta 2$	9.0	6.8
揮発成分含有量 A (ppm)	32	17
揮発成分含有量 B (ppm)	40	35
A + B	72	52
A / B	0.8	0.5
THF 不溶分量 (重量%)	75	58
画質評価		
定着率 (%)	98	96
ホットオフセット発生温度 (°C)	200	200
印字濃度		
初期	1.47	1.42
10000 枚	1.41	1.37
環境耐久性		
L / L	10000 以上	10000 以上
N / N	10000 以上	9000
H / H	8000	7500

【0085】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
着色樹脂粒子特性			
体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	7.3	7.1	6.7
粒径分布(Dv/Dp)	1.20	1.19	1.22
平均円形度	0.980	0.965	0.980
トナー特性			
せん断粘度 $\eta 1$ (Pa·s)	3100	8700	11000
せん断粘度 $\eta 2$ (Pa·s)	250	1050	1300
$\eta 1 / \eta 2$	12.4	8.3	8.5
揮発成分含有量 A (ppm)	180	70	85
揮発成分含有量 B (ppm)	260	220	71
A + B	440	290	156
A / B	0.7	0.3	1.2
THF 不溶分量 (重量%)	22	93	60
画質評価			
定着率 (%)	100	83	75
ホットオフセット発生温度 (°C)	175	200	190
印字濃度			
初期	1.41	1.45	1.19
10000 枚	1.24	1.16	1.09
環境耐久性			
L / L	9000	9000	8000
N / N	7500	7000	7000
H / H	6000	6000	6500

## 【0086】

表 1 及び表 2 に記載の静電荷像現像用トナーの評価結果から、以下のことがわかる。

せん断粘度  $\eta 1$  が、本発明で規定する範囲外である、比較例 1～3 の静電荷像現像用トナーは、印字濃度が低く、環境耐久性が良好でない。また、比較例 1 及び 3 の静電荷像現像用トナーは、ホットオフセット発生温度が低く、比較例 2 及び 3 の静電荷像現像用トナーは定着率が低い。

これに対し、本発明の実施例 1 及び 2 の静電荷像現像用トナーは、ホットオフセットが発生し難く、定着率が高く、環境耐久性に優れるものである。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 良好なオフセット性を有し、環境耐久性に優れると共に安定した画像濃度を有する静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有し、着色樹脂粒子の体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $4 \sim 9 \mu m$ 、平均円形度が  $0.930 \sim 0.995$ 、温度  $130^\circ C$ 、せん断速度  $10/s$  におけるせん断粘度 ( $\eta_1$ ) が  $3500 \sim 8000 Pa \cdot s$ 、温度  $130^\circ C$ 、せん断速度  $500/s$  におけるせん断粘度 ( $\eta_2$ ) が  $300 \sim 1300 Pa \cdot s$ 、揮発温度が  $130^\circ C$  以下の成分の含有量  $A$  が  $100 ppm$  以下、揮発温度が  $130^\circ C$  より高く  $180^\circ C$  以下の成分の含有量  $B$  が  $100 ppm$  以下、 $A+B$  が  $150 ppm$  以下、 $A/B$  が  $1.0$  以下である、静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 5 2 9 6 6
受付番号	5 0 4 0 0 3 1 9 3 2 5
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 6 年 3 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 2月27日

特願 2 0 0 4 - 0 5 2 9 6 6

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 9 1 1 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社